

А. В. Абрамов, А. В. Сухоруков, А. Ю. Жиликов

ПРОБОПОДГОТОВКА КРАСНОГО ШЛАМА ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ СПЛАВЛЕНИЯ С ЛИТИЙ-БОРАТНЫМИ ФЛЮСАМИ

Разработана методика пробоподготовки красного шлама путем сплавления пробы с литий-боратными флюсами с соотношением массы пробы и флюса 1:2 и 1:4. Установлено, что красный шлам полностью растворяется в литий-боратном флюсе при П:Ф 1:4 и выше. В стеклянных дисках с П:Ф от 1:2 до 1:4 наблюдается частичное растворение шлама во флюсе, при более низких отношениях наблюдается критическое увеличение вязкости расплава, в результате чего диск не формируется. В качестве несмачивающего агента предложен хлорид натрия, который обеспечивает хорошее отделение плава от изложницы.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, красный шлам, пробоподготовка, литий-боратные диски, несмачивающие агенты.

Sample preparation for XRF analysis of red mud was investigated. Samples were based on lithium-borax fluxes and the effect of flux composition and sample-to-flux ratio on the disk quality were studied. The optimal flux composition is a 1:1 mixture of LiBO_2 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, and the optimal ratio of the flux to the sample is 1:2 or 1:4.

Key words: XRF analysis, red mud, sample preparation, lithium-borate glass, no wetting agent.

Для успешной реализации технологии переработки красного шлама необходимо разработать методику его химического анализа. В качестве метода анализа предложен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Пробоподготовка красного шлама для РФА может быть выполнена путем прессования порошкообразной пробы. Однако красный шлам имеет сложный структурный состав [1–3], воспроизведение которого в прессованных образцах сравнения затруднительно [4].

Более перспективным методом пробоподготовки красного шлама для РФА представляется его сплавление с флюсами. Данный метод позволяет полностью перевести пробу в гомогенный твердый раствор, что ослабляет влияние матричных эффектов и позволяет достичь максимальной гомогенизации пробы. Однако при этом неизбежно происходит снижение интенсивности аналитического сигнала и, как следствие, ухудшение пределов обнаружения анализируемых компонентов. Целью данной работы является разработка методики пробоподготовки красного шлама для РФА методом сплавления с литий-боратными флюсами с минимальной степенью разбавления.

Аппаратура и реактивы

Для автоматического сплавления порошкообразных проб с флюсами использована установка «KATANAX K1 PRIME». Сплавление смесей и формование стеклянных

дисков производили в тиглях и изложницах из сплава Pt-Au (95 мас. % Pt, 5 мас. % Au). Объем тигля 50 мл, диаметр изложницы 40 мм.

Полученные стеклянные диски проанализированы с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра «ARL ADVANT'X 4200» с рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Микроанализ поверхности полученных образцов проводился на растровом электронном микроскопе «Jeol JSM 6490» с приставкой для микроанализа «Oxford Inca». Для измельчения и гомогенизации смеси красного шлама с флюсом использовалась планетарная мономельница «PULVERISETTE 6 classic line» с размольным стаканом и шарами из агата.

Флюсы — тетраборат $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LiT) и метаборат лития LiBO_2 (LiM) (99,99 %, Spex CertiPrep), соли перед использованием сушили в течение трех часов при температуре 110 °С. Исследуемые несмачивающие агенты LiF (ч. д. а., ТУ 6-09-3529-84), NaCl (х. ч., ГОСТ 4233-77), KBr (х. ч., ГОСТ 4160-74), KI (х. ч., ГОСТ 4232-74).

Методика приготовления стеклянных дисков

Красный шлам перед сплавлением прокаливали в течение трех часов при температуре 850 °С. Навески красного шлама, флюса и несмачивающего агента перемешивали в мельнице при следующих параметрах: скорость вращения 350 об./мин, 4 цикла по 6 мин, после каждого цикла смена направления вращения. Масса исходной смеси 11 г.

В качестве режима сплавления выбрана стандартная программа «Oxide» установки «KATANAX PRIME K1». Первый этап сплавления — предварительный нагрев до 1000 °С, второй этап — сплавление при 1020 °С в течение 5 мин, третий этап — сплавление с перемешиванием при 1050 °С в течение 1 мин, четвертый этап — слив расплава и охлаждение до 20 °С.

Результаты и обсуждения

На первом этапе проведены исследования по выбору оптимального состава флюса. Метаборат лития обеспечивает лучшую растворимость пробы, однако приводит к кристаллизации плава при охлаждении. Тетраборат лития стабилизирует аморфную форму расплава, однако ограничивает растворимость образца в плавне [5]. В качестве исходных составов флюса выбраны индивидуальные LiT, LiM и их смеси LiT:LiM 1:1 и 4:1. Первоначальное отношение массы пробы к флюсу задали как 1 к 7. При использовании индивидуального LiM образующиеся диски растрескиваются при застывании. Стеклянные диски на основе индивидуального LiT и смесей LiT:LiM 4:1 демонстрируют высокую прочность. Диски с флюсом состава LiT:LiM 1:1 формуются удовлетворительно, однако получаются хрупкими, поэтому использование флюса данного состава не рекомендуется для сплавления с пробами красного шлама.

На втором этапе исследований установлено оптимальное соотношение массы пробы и флюса. При определении содержания макрокомпонентов в шлаках и рудах рекомендуемые соотношения массы пробы и флюса (П:Ф) варьируются от 1:7

до 1:30 [4–6]. Однако такое разбавление значительно ухудшает пределы обнаружения для большинства микрокомпонентов. Т. к. ряд определяемых элементов в красном шламе имеет низкие концентрации (0,0001–0,01 мас. %), то при разработке методики пробоподготовки актуальной задачей является достижение минимально возможного разбавления пробы флюсом. Поэтому в качестве объектов исследования на данном этапе выбраны смеси с отношением массы пробы к флюсу 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:7.

При П:Ф 1:1 диск не формируется, образуется очень вязкий расплав, не распределяющийся равномерно по изложнице, значительная доля расплава остается в тигле. Красный шлам при таком соотношении не растворяется во флюсе, гетерогенность плава наблюдается визуально. Увеличение времени сплавления до 40 мин не приводит к существенным изменениям.

Смеси с П:Ф 1:2, 1:3, 1:4, 1:7 формируются удовлетворительно. Визуальный анализ выявил, что диски с П:Ф 1:2, 1:3 непрозрачны для видимого света, тогда как диски с П:Ф 1:4 и выше свет пропускают. Это косвенно указывает на неполное растворение пробы во флюсе при П:Ф 1:2, 1:3. Микроанализ поверхности полученных литий-боратных дисков выявил, что при П:Ф 1:4, 1:7 образуются гомогенные твердые растворы шлама во флюсе (рис. 1б), тогда как при П:Ф 1:2, 1:3 стеклянные диски имеют гетерогенную структуру, состоящую из частиц шлама и твердого раствора на основе флюса (рис. 1а).

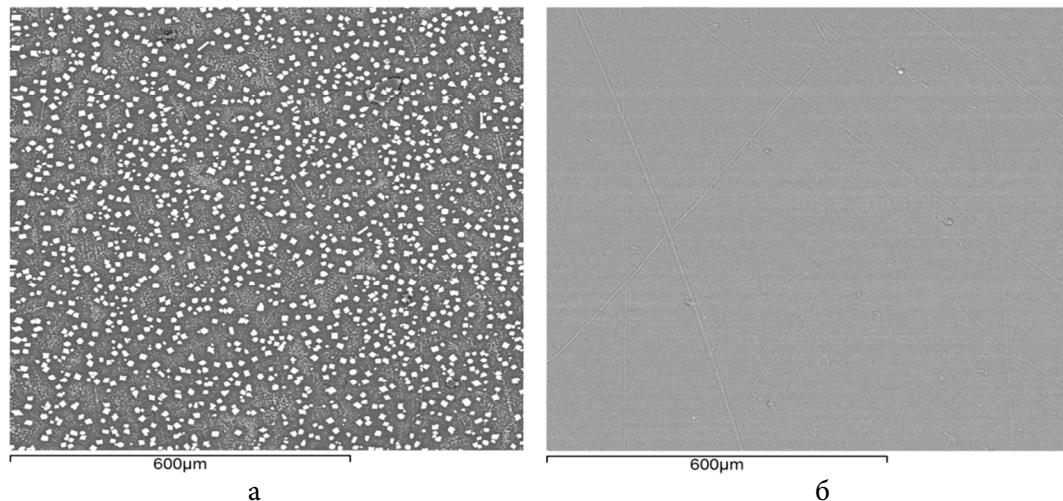


Рис. 1. Микроструктура литий-боратных дисков с красным шламом:
а — диск с П:Ф 1:2; б — диск с П:Ф 1:4

Нерастворившийся во флюсе красный шлам равномерно распределяется по всему объему диска в виде включений различного размера. Можно выделить две основные фракции: крупную (частицы размером 1–25 мкм), состоящую из минералогических фаз на основе оксида железа и титана, предположительно гематита, рутила (рис. 2, область 1), и мелкую (частицы размером 0,1–0,5 мкм),

состоящую, вероятно, из минералогических фаз на основе содалита, бемита, гиббсита и алюмосиликатов (рис. 2, область 2). Данный состав красного шлама при неполном растворении или прессовании пробы может привести к значительному снижению точности анализа [4], поскольку использование метода РФА подразумевает создание образцов сравнения, структурный и химический состав которых должен быть максимально приближен к составу красного шлама.

Таким образом, минимально допустимое соотношение массы красного шлама и литий-боратного флюса составляет 1:2. Однако оптимальным соотношением массы пробы и флюса является 1:4, т. к. красный шлам в этом случае полностью растворяется.

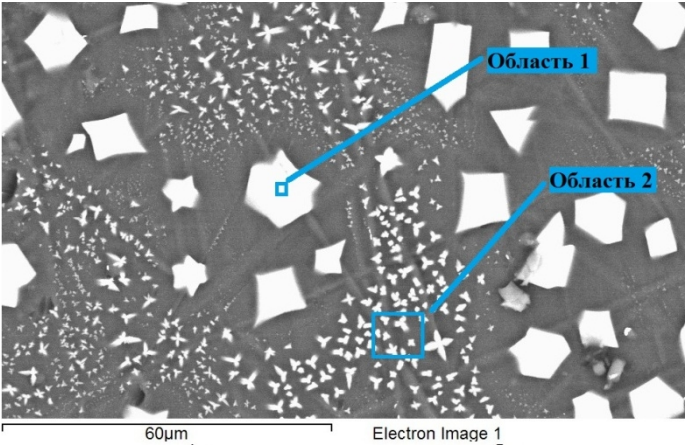


Рис. 2. Микроанализ включений красного шлама в стеклянном диске с П:Ф 1:2

Таблица 1

Анализ состава частиц красного шлама в стеклянном диске с П:Ф 1:2 по элементам, мас. %

Элемент	Fe	Ti	O	Al	Na	Ca	Mg	Si	S	Cl
Область 1	70,16	1,56	28,28	–	–	–	–	–	–	–
Область 2	22,87	1,39	60,53	3,4	2,5	4,03	0,34	2,11	1,04	1,79

Проведен сравнительный анализ спектров, полученных с использованием стеклянных дисков с отношением массы пробы к флюсу 1:2, 1:4. Анализ спектров на примере К α -линий Sc, Y, Ce, Ca, Fe показал, что интенсивность сигнала от стеклянного диска с П:Ф 1:2 в среднем на 15...20 % выше, чем от диска с П:Ф 1:4. Также показано, что соотношение сигнал/фон при РФА литий-боратного диска с П:Ф 1:2 выше (табл. 2). Проведена оценка погрешности подготовки стеклянных дисков с разным соотношением массы пробы и флюса. С этой целью изготовили три диска с П:Ф 1:2 и 1:4 и в каждом из них последовательно измерили 10 раз интенсивности аналитических линий Sc, Y, Ce, Ca, Fe. С помощью полученных данных определили среднеквадратическое отклонение (СКО) аналитического сигнала

для дисков разного состава. В результате установлено, что СКО минимально для дисков с отношением массы пробы к флюсу 1:2 (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики стеклянных дисков с различными П:Ф

Характеристики	Состав диска	Sc	Y	Ce	Ca	Fe
Сигнал/фон	П:Ф 1:2	0,75	1,65	0,87	453	1462
	П:Ф 1:4	0,61	1,24	0,88	362	1357
Относительное СКО, %	П:Ф 1:2	5,13	0,40	0,17	0,43	0,39
	П:Ф 1:4	7,10	0,67	1,13	1,01	2,60

На заключительном этапе был выбран оптимальный несмачивающий агент. Литий-боратный расплав достаточно хорошо смачивает платиновую изложницу, что приводит к растрескиванию диска при застывании и неудовлетворительному отделению от изложницы. Для решения данной проблемы проведены исследования влияния несмачивающих агентов на поверхностное натяжение расплавов с целью стабилизации формования дисков. В качестве таких агентов использованы переплавленные соли LiF, NaCl, KBr, KI, анионы которых могут выступать в качестве поверхностно-активных веществ для литий-боратных флюсов [5, 7]. Массу вводимых солей варьировали от 0,15 до 0,25 г.

Установлено, что эффективность действия несмачивающих агентов в рассматриваемых системах увеличивается от фтора к йоду, наблюдается корреляция эффективности отделения дисков от изложницы с радиусом галоген-ионов. Использование фторида лития, оптимального по составу агента для РФА, оказалось крайне неэффективным — диск с красным шламом при застывании растрескивается и плохо отделяется от изложницы, увеличение количества соли в расплаве к заметным улучшениям не приводит.

Наиболее эффективным несмачивающим агентом оказался йодид калия, при его использовании плав легко отделяется от изложницы, стеклянный диск не имеет видимых дефектов, а верхняя поверхность диска плоская. Однако йодид-ионы имеют много собственных спектральных линий, которые существенно затрудняют анализ состава многокомпонентного красного шлама. Кроме того, при использовании йодида и бромиды калия наблюдается выделение паров брома и йода. Использование бромиды калия также оказалось достаточно эффективным, однако бромид-ионы тоже имеют достаточно большое количество собственных спектральных линий, а сама соль гигроскопична.

На основании этого в качестве несмачивающего агента выбран хлорид натрия. Данная соль обеспечивает хорошее отделение плава от изложницы, хлор при сплавлении не выделяется, соль негигроскопична, а спектральные линии хлора и натрия минимально мешают при определении состава пробы. Рекомендуемая масса соли 0,15 г, увеличение количества вводимого галогенида не оказывает заметного влияния на степень вогнутости дисков или эффективность их отделения от изложницы.

Выводы

Разработана методика подготовки литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа красного шлама на аппарате «KATANAX K1 PRIME». Минимально возможное соотношение массы пробы и флюса 1:2, однако при таком составе стеклянного диска обнаружено неполное растворение красного шлама во флюсе, что необходимо учитывать при создании образцов сравнения. Полное растворение красного шлама в литий-боратном флюсе наблюдается при П:Ф от 1:4, но при этом происходит потеря интенсивности сигнала в результате более высокого разбавления пробы. В качестве оптимального несмачивающего агента предложен хлорид натрия, который обеспечивает хорошее отделение образцов от изложницы.

Литература

1. Wu Ch., Liu D. Mineral Phase and Physical Properties of Red Mud Calcined at Different Temperatures // Journal of Nanomaterials. 2012. Article ID 628592.
2. Doodoo-Arhin D., Konadu D.S., Annan E., Buabeng F. P., Yaya A., Agyei-Tuffour B. Fabrication and Characterisation of Ghanaian Bauxite Red Mud-Clay Composite Bricks for Construction Applications // American Journal of Materials Science. 2013. 3(5). P. 110–119.
3. Ghorbani A., Fakhariyan A., Basic J. Recovery of Al_2O_3 , Fe_2O_3 and TiO_2 from Bauxite Processing Waste (Red Mud) by Using Combination of Different. Appl. Sci. Res. 2013. 3(1s). P. 187–191.
4. Эрхардт Х. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. М.: Металлургия, 1985.
5. Claisse F., Blanchette D. S. Physics and Chemistry of Borate Fusion for X-Ray Fluorescence Spectroscopists. Fernand Claisse Inc. Publ. 2008.
6. Борходоев В. Я., Пенъевский С. Д., Соцкая О. Т. Подготовка легированных стеклянных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на плавильной установке VULCAN 4 // Аналитика и контроль. 2013. 17(2). С. 141–147.
7. Nakayama K., Shibata Y., Nakamura T. Glass Beads X-ray Fluorescence Analyses of 42 Components in Felsic Rocks // X-ray Spectrometry. 2007. 36. P. 130–140.